

10/56/269

PCT/JP2004/008939

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

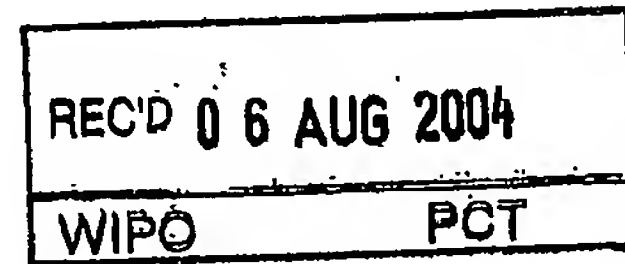
18.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月19日

出願番号
Application Number: 特願2003-174669
[ST.10/C]: [JP2003-174669]



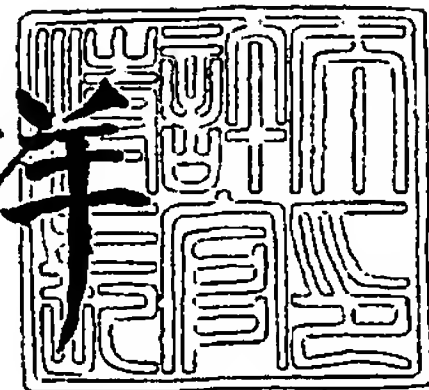
出願人
Applicant(s): 関西ペイント株式会社
静岡大学長

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3063899

【書類名】 特許願

【整理番号】 11151

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 今井 玄児

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 宮田 直紀

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市富塚町 1 6 1 8 - 5

【氏名】 佐古 猛

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 世羅 勝也

【特許出願人】

【識別番号】 391012246

【氏名又は名称】 静岡大学長

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 14,700円

【その他】 国以外のすべての者の持分の割合 7 0 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 4 6 6 9

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 3 8 9 9

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、次におこなう超臨界処理又は亜臨界処理を補助する 1 次処理をおこなった後、超臨界処理又は亜臨界処理の 2 次処理を含む処理により浄化処理することを特徴とする有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法。

【請求項 2】 1 次処理が、凝集剤分離処理、沈降分離処理、浮上分離処理、濾過処理から選ばれる少なくとも 1 種の処理である浄化処理方法。

【請求項 3】 1 次処理が、酸化還元処理、マイクロ波処理、無機物質による処理から選ばれる少なくとも 1 種の処理である浄化処理方法。

【請求項 4】 酸化還元処理が、電気分解処理である請求項 3 に記載の浄化処理方法。

【請求項 5】 超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、超臨界処理又は亜臨界処理と無機物質による処理とを同時に行うことを特徴とする有機物質を含有する廃水の浄化処理方法。

【請求項 6】 超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、超臨界処理又は亜臨界処理の後に無機物質による処理を行うことを特徴とする有機物質を含有する廃水の浄化処理方法。

【請求項 7】 マイクロ波処理と無機物質による処理とを同時に行う請求項 3、5 及び 6 に記載の浄化処理方法。

【請求項 8】 電気分解処理として、有機性物質含有する廃水をアルミ電極を具備し電解槽に供給し、電解質として硝酸ナトリウムを使用する請求項 1、3 又は 4 に記載の浄化処理方法。

【請求項 9】 無機物質が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属の酸化物及びアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の無機化

合物である請求項 1、3、6 又は 7 に記載の浄化処理方法。

【請求項 10】 無機物質を用いて処理において、加熱を行う請求項 1、3、6、7 又は 9 に記載の浄化処理方法。

【請求項 11】 マイクロ波処理において、無機物質の存在下でマイクロ波処理を行う請求項 10 に記載の浄化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗装廃水の処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】

水系塗料洗浄廃液中に含まれる塗料成分を凝集剤により凝集させた後、該凝集物を不織布で濾過分離する水系塗料洗浄廃液の処理方法が公知である（特許文献 1）。そして上記して分離された廃液を好気下に生物処理することも考えられる。

【0003】

上記した以外に塗料含有廃液や塗料剥離液等の樹脂系有機廃棄物の処理方法として、有機物廃棄物を、亜臨界水条件下又は超臨界水条件下の水熱反応により液化する水熱反応処理工程と、液化された水熱反応処理物をさらに触媒と空気を接触させつつ空気酸化させる空気酸化処理工程とを備えてなる有機廃棄物の処理方法が公知であり、更に水熱反応処理工程あるいは空気酸化処理工程の後に、嫌気性微生物が含まれる汚泥の存在下でメタン発酵させ、メタンガスを回収する嫌気性処理工程が備えられている処理方法が公知である（特許文献 2）。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2001-149948 号参照

【特許文献 2】

特開 2002-102870 号参照

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献 1 に記載の方法によると、不織布により濾過された廃水は任意の場所に廃棄する事が出来、かつ不織布を含む該凝集物は産業廃棄物として廃棄できる方法であるが、不織布により濾過された廃水には、凝集剤により凝集できなかった、例えば、中和剤成分（アミン、酸など）、硬化剤成分（メラミン硬化剤など）、有機溶剤成分（アルコール系溶剤など）、樹脂成分（低分子量アクリル樹脂、低分子量ポリエステル樹脂など）、その他添加剤成分などが含まれており、このものを河川などに廃棄すると環境汚染などの問題を生じるため廃棄することができなかった。

【0006】

上記した様な環境汚染の原因となる有機物質を含む廃水を、バクテリアによる生物学的処理により該有機物質を除去する方法も考えられるが、該方法では、特に、アミン、メラミン硬化剤などの低分子量成分（分子量約 1000 以下）を分離除去あるいは分解することは困難であった。

【0007】

特許文献 2 に記載の方法によると、有機物廃液を直接超臨界水条件下で水熱反応処理をおこなうためにスラッジなどの固形分を含む廃液を処理した際には、処理量が多くなり処理効率が悪いこと、メラミン硬化剤、アミン、有機溶剤などの低分子量有機物に対する分解が劣ること、更に超臨界処理により残存した低分子量有機物を生物学的処理をおこなっても完全に分解し除去することは困難であった。

【0008】

本発明の目的は、従来の方法では分離除去できなかった、低分子量有機物を効率よく分離除去するとともに廃水中の有害物質の含有量が少ない廃水の処理方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、超臨界処理又は亜臨界処理（2 次処理）を行う前に、該超臨界処理又は亜臨界処理である 1 次処理を含む工

程により浄化処理することを特徴とする有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法に関する。

【0010】

本発明は、1次処理が、凝集剤分離処理、沈降分離処理、浮上分離処理、濾過処理から選ばれる少なくとも1種の処理である浄化処理方法に関する。

【0011】

本発明は、1次処理が、酸化還元処理、マイクロ波処理、無機物質による処理から選ばれる少なくとも1種の処理である浄化処理方法に関する。

【0012】

本発明は、酸化還元処理が、電気分解処理である浄化処理方法に関する。

【0013】

本発明は、超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、超臨界処理又は亜臨界処理と無機物質による処理とを同時に行うことを特徴とする有機物質を含有する廃水の浄化処理方法に関する。

【0014】

本発明は、超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、超臨界処理又は亜臨界処理の後に無機物質による処理を行うことを特徴とする有機物質を含有する廃水の浄化処理方法に関する。

【0015】

本発明は、マイクロ波処理と無機物質による処理とを同時に行う浄化処理方法に関する。

【0016】

本発明は、電気分解処理として、有機性物質含有する廃水をアルミ電極を具備し電解槽に供給し、電解質として硝酸ナトリウムを使用する浄化処理方法に関する。

【0017】

本発明は、無機物質が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属の酸

化物及びアルカリ土類金属の水酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の無機化合物である浄化処理方法に関する。

【 0 0 1 8 】

本発明は、無機物質を用いて処理する工程において、加熱を行う浄化処理方法に関する。

【 0 0 1 9 】

本発明は、マイクロ波処理において、無機物質の存在下でマイクロ波処理を行う浄化処理方法に関する。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

本発明方法において、1 次処理が施される有機性物質を含有する廃水として、特に塗装で使用された廃水を使用することが好ましく、具体的には、例えば各種塗装ラインや钣金工場における塗装ブース水、塗料製造装置、塗装機器、治具等に付着した塗料を洗浄した際に発生する水系塗料洗浄廃水などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明方法で実施される 1 次処理は、2 次処理である超臨界処理又は亜臨界処理を化学的又は物理的に補助することにより、短時間で処理を行うことができ、そして有機物質の含有量が少ない廃水をうるために行われる。1 次処理が行われる処理としては、例えば、廃水中に含まれる有機物質や無機物質などの固形物質（スラッジ）を固液分離処理により廃液のみを取出し、2 次処理で行われる処理液の廃水量を少なくすることにより、短時間に処理が行われるように物理的に補助する①方法と廃水に含まれる有機物質を直接分解したり、2 次処理で分解できない難分解性有機物質を易分解性有機物質にまで予備的に化学的分解処理する②方法である。

【 0 0 2 2 】

①方法としては、例えば、凝集剤分離処理、沈降分離処理、浮上分離処理、濾過処理などが挙げられる。

①方法の処理により、塗装廃水では、通常、沈殿物 1 ～ 1 0 0 g / リットル、C O D_{Mn} 1, 0 0 0 ～ 8, 0 0 0 m g / リットル、T O C 1, 0 0 0 ～ 8, 0 0

0mg/リットル、BOD1,000～8,000mg/リットル、有機溶剤1～10,000mg/リットルg程度に処理される。ここで、COD_{Mn}は、化学的酸素要求量、TOCは全有機体炭素量、BODは生化学的酸素要求量を夫々意味する。有機溶剤としては、例えば水性のエーテル系又はアルコール系の溶剤が挙げられる。

【0023】

上記した凝集剤分離処理は、塗装廃水などの有機物質を含有する廃水に凝集剤を添加し、廃水中の顔料や樹脂等の有機物質や無機物質などの固形分を不溶化させて凝集させる従来から公知の処理である。

【0024】

この凝集剤分離処理によって、浮遊もしくは沈降分離した汚泥は分離除去される。分離された汚泥は脱水処理されスラッジとなる。そして汚泥が除去された残りの有機性物質を含有する廃水は、必要に応じて②方法を行った後に、2次処理である 超臨界処理又は亜臨界処理に供される。

【0025】

凝集剤としては、従来から公知の無機塩及び高分子凝集剤を用いることができる。無機塩としては、PAC（ポリ塩化アルミニウム）、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、酸化ナトリウムアルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄などがある。また、高分子凝集剤としては、ポリアクリル酸エステル系、ポリアクリルアミド系、ポリアクリル酸ソーダ系、変性ポリアクリルアミド系、ポリメタクリル酸エステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、アミノ縮合系、マレイン酸共重合体、第4級アンモニウム塩、ポリビニルピリジン系、ポリオキシエチレン、アルギン酸ナトリウム、水溶性アニリン樹脂、ポリチオ尿素、ポリエチレンイミンなどがある。これらの凝集剤は廃水の種類に応じてこれらを単独で、あるいは複数種を組合せて用いることができる。

【0026】

上記した沈降分離処理は、水と廃水中に存在する有機物質、無機物質などの懸濁物質、固形粒子との密度差を利用して分離させる方法であって、重力による沈降分離と遠心分離による分離処理が挙げられる。特に遠心分離処理は、懸濁物質

、固形粒子などの固形分が水よりも密度が大きく高遠心力の場において短時間の間に沈殿して固液分離が行われる。該遠心分離は、例えば、連続式の横型、バッチ式の縦型などの従来から公知の遠心分離装置を用いて行うことができる。そして汚泥が除去された残りの有機性物質を含有する廃水は、必要に応じて②方法を行った後に、2次処理である 超臨界処理又は亜臨界処理に供される。

【0027】

上記した浮上分離処理は、微細気泡を廃水に導入し、気泡を有機物質、無機物質などの懸濁物質、固形粒子に付着させ、粒子の見かけ比重を小さくして廃水表面上に浮上させて分離する処理である。該浮上分離処理は、例えば、全量加圧浮上分離装置、部分加圧浮上分離装置、循環加圧浮上分離装置、常圧浮上分離装置などの従来から公知の浮上分離処理装置を用いて処理を行うことができる。

【0028】

そして汚泥が除去された残りの有機性物質を含有する廃水は、必要に応じて②方法を行った後に、2次処理である 超臨界又は亜臨界処理に供される。上記した濾過処理は、例えば、スクリーン、布、フィルター、篩いなどを用いて、常圧下もしくは加圧下で分離を行うことができる。該処理は1種もしくは2種以上組合わせて使用することができる。

【0029】

②方法としては、例えば、酸化還元処理、マイクロ波処理、無機物質分解処理などが挙げられる。該処理は1種もしくは2種以上組合わせて使用することができる。特にマクロ波処理と無機物質分解処理とを組合わせて処理することが好ましい。これらの処理は、必要に応じて同じ処理を繰返し行うことができる。また、2種以上の処理を組合わせて繰返す処理、例えば、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の存在下でマクロ波処理を行った後、アルカリ土類金属の酸化物の存在下でマクロ波処理を行った後、再度 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の存在下でマクロ波処理及び／又はアルカリ土類金属の酸化物の存在下でマクロ波処理を行うことができる。

【0030】

酸化還元処理は、廃水中の有機物質を酸化又は還元することにより有機物質に

対して何らかの化学変化をもたらし、それにより 超臨界又は亜臨界処理による分解が効率よく行われるものである。該酸化還元処理としては、例えば、酸化剤（例えば、 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 O_3 、 O_2 、 NaOCl 、ハロゲン元素など）、還元剤（例えば、 H_2 、 SO_2 、 H_2S 、 Na_2SO_3 、 FeSO_4 など）による処理や下記した電気分解処理などが挙げられる。

該電気分解処理は、電極を塗装廃水などの有機物質を含有する廃水に入れて直流電流を流すと電気分解反応がおこり、陽極では電子が取り込まれ酸化反応が起こり、陰極では電子を放出して還元反応が起こる。

【0031】

また、電気分解処理において、上記した酸化還元反応以外に、水の電気分解によって生じた酸素と水素の微細な気泡を用いて廃水中の顔料や樹脂等の有機物質や無機物質などの固形分を吸着させ、気泡の浮力でそれらの物質を廃水表面に集めることができる。

【0032】

この電気分解処理によって、浮遊もしくは沈降分離した汚泥は分離除去される。分離された汚泥は脱水処理されスラッジとなる。そして汚泥が除去された残りの有機性物質を含有する廃水は2次処理である 超臨界処理又は亜臨界処理が行われる。

【0033】

該電気分解処理は、通常、供給された廃水に電解質を投入・溶解し、その水槽内に複数の電極を適当な間隔に配置して、電極間に通電し電気分解を行なうことができる。電極としてはアルミ電極を、電解質としては硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどを使用することが好適である。

【0034】

上記電気分解処理条件は、通常、塗装廃水中の塗料固形分濃度が20,000 mg/リットルに対して電解質濃度（例えば、硝酸ナトリウムの場合）が約0.01～0.05 mol/リットルとなるように電解質溶液を塗装廃水に攪拌混合して行なうのが適当である。

【0035】

上記したマイクロ波処理は、廃水中の有機物質にマイクロ波を照射することにより有機物質に対して何らかの化学変化をもたらし、それ自身が分解もしくは照射により 超臨界又は亜臨界処理による分解を促進するものである。

【0036】

マイクロ波は波長約 0.1 ~ 1,000 mm の電磁波であり、UHF (デシメートル波)、SHF (センチメートル波)、EHF (ミリメートル波)、サブミリ波が含まれる。国際的に工業用として割り当てられている 2450 MHz が用いられることが多いが、これに限定されるものではない。

【0037】

マイクロ波処理は、電子レンジなどに用いられるマイクロ波発生装置を用いて行うことができる。

照射時間は廃水中の有機物の濃度、照射光の強さなどによって適宜選択できるが、照射時間は通常 1 分間 ~ 60 分間程度が好ましい。

【0038】

マイクロ波の照射によって廃水は発熱するが、一般に温度が高いほど有機物の分解の速度も上昇するため、廃水の沸騰や有機溶剤の揮散といった作業上の危険のない範囲では特に冷却の必要はない。また、分解効率を上げるためさらに加温してもよい。

【0039】

該マイクロ波処理は、例えば酸素含有ガスの供給下で固体触媒を用いてマイクロ波による酸化処理を行うことができる。

【0040】

固体触媒としては、従来公知のものが特に制限なく使用でき、例えばチタン、ケイ素、ジルコニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、セリウム、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム及びイリジウムなどから選ばれる金属元素の不溶性又は難溶性の化合物、又はこれらの金属を担持した無機酸化物、活性炭、ゼオライトなどの粒状物などを用いることができる。

【0041】

無機物質分解処理は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物の無機化合物を用いて廃水中の有機物質に何らかの化学変化をもたらし、有機物質が自身が分解もしくは該無機化合物により超臨界処理又は亜臨界処理による分解を促進するものである。

この無機物質分解処理は2次処理と同時に処理することもできる。

【0042】

上記した $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 $\text{C}12\text{A}7$ と称される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶であり、通常、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムの混合物を 1200°C 以上 1400°C 以下で加熱・焼成することで得られる。この焼成反応は、通常の大気下で行なっても良いが、有機物分解効果の点からは純酸素雰囲気下で行なうことが望ましい。該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ として、例えば特開2002-3218号公報に開示の活性酸素を高濃度で包接する $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を用いることができる。

【0043】

上記 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた有機物含有廃水の分解は、該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を廃水中に添加し、必要に応じて加熱しながら攪拌することによって行われる。処理終了後は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ をろ過（又は沈殿）回収して再利用することができる。

【0044】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の添加量は、廃水中に含まれる有機物の種類や濃度によって適宜選択され、通常は廃水に対して0.1～40重量%、好ましくは0.5～15重量%程度が好適である。該添加量が0.1重量%未満では、有機物を十分に分解するのが困難であり、一方40重量%を越えると、処理槽内の十分な攪拌が困難となり、またコスト面でも不利となるので望ましくない。

上記処理では加熱によって有機物分解能をさらに高めることができる。加熱の手段としては、特にマイクロ波の照射が好適である。

【0045】

上記したアルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物は、非水溶性であることが望ましく、アルカリ土類金属としては、カルシウムがコストや有機物分解能

の面から特に好適である。アルカリ土類金属の酸化物は、水と反応して水酸化物となるが、その際発熱を伴い激しく反応するため、ハンドリング性、安定性の面からは水酸化物の方が望ましい。またアルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物として、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物及び／又は水酸化物を用いてもよい。

【0046】

上記アルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物を用いた有機物含有廃水の分解は、該アルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物を廃水中に添加し、必要に応じて加熱しながら攪拌することによって行われる。処理終了後は、アルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物をろ過回収して再利用することができる。

【0047】

アルカリ土類金属の酸化物及び／又は水酸化物の添加量は、廃水中に含まれる有機物の種類や濃度によって適宜選択され、通常は廃水に対して0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%程度が好適である。該添加量が0.1重量%未満では、有機物を十分に分解するのが困難であり、一方50重量%を越えると、処理槽内の十分な攪拌が困難となり、またコスト面でも不利となるので望ましくない。

【0048】

上記処理では加熱によって有機物分解能をさらに高めることができる。加熱の手段としては、特にマイクロ波の照射が好適である。

【0049】

本発明方法で実施される1次処理として、上記した①方法又は②方法を単独で実施しても、又は①方法を実施した後に②方法を組合わせて実施することができる。組合わせて実施する場合には、特に廃水の固形分が高い場合には①方法により固形分を除去した後、②方法を行いことが好ましい。

【0050】

本発明方法の2次処理は、1次処理により特に酸化分解が容易になった廃液を超臨界又は亜臨界水酸化処理により有機物質を分解するための工程である。

【0051】

超臨界水とは、水の臨界条件、即ち臨界温度 374.1°C 、臨界圧力 22.1 MPa を超えた状態の水を意味する。また、亜臨界水とは、超臨界水と同様の効果があり、通常、ケルビン単位で温度が臨界温度の 0.65 倍以上であり、かつ圧力が臨界圧力の 0.65 倍以上の水を意味する。このような状態下では、これ以上圧力を加えても液化することは不可能となる。また物性面では、超臨界又は亜臨界水は気体や液体とよぶことができず、両者の中間的な性質を有している。気液の境界はなくなり超臨界水又は亜臨界水として単一相として存在する。即ち、超臨界水又は亜臨界水は酸素などに対して任意の割合で単一相として混合するために、有機物質の酸化分解時の反応溶媒として特に有用である。

【0052】

超臨界水酸化処理又は亜臨界水酸化処理において、必要に応じて従来から公知の酸化剤（例えば、 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 O_3 、 O_2 、 NaOCl 、ハロゲン元素など）を配合することができる。その配合割合は、廃水 100 重量部に対して、通常、 $0.5 \sim 50$ 重量部、好ましくは $1 \sim 20$ 重量部の範囲である。

【0053】

また、廃水に酸素、空気を吹き込みながら 超臨界又は亜臨界処理を行うこともできる。

【0054】

超臨界処理又は亜臨界処理の条件は、上記した臨界条件を満たす条件であれば制限はされないが、通常、反応温度 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $8.8 \sim 300$ 気圧 ($8.9 \sim 30.4\text{ MPa}$)、好ましくは $100 \sim 170$ 気圧 ($10.1 \sim 17.2\text{ MPa}$)、反応時間 30 秒 ~ 180 分、好ましくは $5 \sim 90$ 分の範囲である。

【0055】

超臨界処理又は亜臨界処理は、ほとんどの有機物は加水分解反応や熱分解反応によりガス状生成物 (CO 、 H_2 、 CH_4 、 CO_2 など) とアルコール、アルデヒド、フランといった揮発性物質に変換される。また、酸素と混合することに

より数秒から数分で水と炭酸ガスにまで分解される。また、廃水中にヘテロ原子を含む場合には、塩基性物質を添加して塩として分離することができる。また、廃水成分中に炭素含有率が2%以上あれば自己の保有する酸化熱だけで550℃以上の状態まで昇温が可能であり燃焼法と比較してエネルギー的に有利である。

【0056】

また、超臨界処理又は亜臨界処理は、廃水に上記無機物質処理で使用した無機物質を添加し、ついで 超臨界状態又は亜臨界状態とし、無機物質処理と 超臨界又は亜臨界処理とを同時に行うこともできる。

また、無機物質による処理は 超臨界処理又は亜臨界処理と生物学的処理との間でも処理することができる。

【0057】

2次処理により、塗装廃水では、COD_{Mn} 1,000mg/リットル未満、好ましくは500mg/リットル未満、TOC 1,000mg/リットル未満、好ましくは500mg/リットル未満、BOD 1,000mg/リットル未満、好ましくは500mg/リットル未満、有機溶剤 1mg/リットル未満、好ましくは0.5mg/リットル未満にまで処理できる。

【0058】

上記したレベルまで浄化されれば、そのまま排出され、そうでなければ上記した2次処理後の処理水を返送水として、再度1次処理や2次処理を行ない、上記レベルまで浄化することが望ましい。

【0059】

本発明方法において、2次処理の後に、生物学的処理が行われる。

【0060】

該生物学的処理は、有機又は無機の担体を用いるものであり、該担体に微生物を担持させ、この微生物により、廃水中の有機物を分解させるもので活性汚泥法より効率がよい。有機担体の材質としては、例えば、光硬化性樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、寒天、アルギン酸、カラギーナン、セルロース、デキストラン、アガロース、イオン交換樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるもの

ではなく、また、これらと無機物を併用することもできる。

【0061】

生物学的処理に用いられる微生物としては従来公知の好気性菌及び嫌気性菌の中から適宜選択すればよい。好気性菌としては、例えばシュードモナス属、アシトバクター属等が挙げられる。また、嫌気性菌としては、例えばメタン細菌、クロストリジウム属等が挙げられる。上記生物処理は、例えば処理温度 10～40℃、pH 6.0～9.0、水理学的滞留時間 (HRT) 24～48時間の条件下に行うことができる。

【0062】

【発明の効果】 本発明方法で実施される 1 次処理は、2 次処理である超臨界処理又は亜臨界処理を化学的又は物理的に補助することにより、短時間で処理を行うことができ、そして有機物質の含有量が少ない廃水をうるために行われる。この 1 次処理は、廃水中に含まれる有機物質や無機物質などの固形物質 (スラッジ) を固液分離処理により廃液のみを取出し、2 次処理で行われる処理液の廃水量を少なくすることにより、短時間に処理が行われるように物理的に補助する処理である。また、廃水に含まれる有機物質を直接分解したり、2 次処理で分解できない難分解性有機物質を易分解性有機物質にまで予備的に化学的分解処理する処理である。

【0063】

2 次処理である超臨界水処理又は亜臨界水処理は、水と酸素である気液の境界がなくなり超臨界水又は亜臨界水として単一相として混合するために、有機物質の酸化分解時の反応溶媒として特に有用である。

【0064】

超臨界水処理又は亜臨界水処理は、ほとんどの有機物を加水分解反応や熱分解反応によりガス状生成物と揮発性物質に変換させ、更に、酸素と混合処理することにより単時間で水と揮発性ガスにまで分解することができる。

【0065】

更に、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した無機物質処理は、加熱により有機物の分解触媒として作用し、特に、酸素の存在下で加熱すると無機物質自体が酸

素ラジカルを発生して有機物の分解を促進したりする。加熱はマイクロ波を使用すると短時間による加熱が可能であり、また酸素ラジカルの発生にも有効である。

【0066】

また、アルカリ土類金属を使用した無機物質処理は、該無機物質が有する水酸基イオンが、例えば、現在熱硬化形塗料として一般的に使用されているメラミン硬化形塗装廃水に含まれる水溶性硬化剤であるアルキルエーテル化メラミン硬化剤のアルキルエーテル結合部の加水分解を促進するといった効果がある。

【0067】

また、生物学的処理を 超臨界処理又は亜臨界処理と組合わせることにより、特に 超臨界処理又は亜臨界処理により酸化分解できなかった有機物質を分解することができる。

【0068】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0069】

実施例 1

自動車用水性塗料（ポリエステル／メラミン硬化型、固形分 22.3 重量％）を固形分 2 重量％になるように水で希釈したものを塗装廃水試料（A）として用いた。この試料（A）中の初期 COD_{Mn} 8,500 mg／リットル、 TOC 11,000 mg／リットル、メラミン硬化剤量 $3.49 \times 10^3 \text{ mV} \cdot \text{秒}$ であった。尚、ここでのメラミン硬化剤量は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でのメラミン硬化剤を示す検出電位と検出時間の積（面積）を示す。（以下、同様に意味を示す。）。

この塗装廃水試料（A）280 g に、該塗料固形分 20,000 mg／リットルに対して硝酸ナトリウム溶液を濃度 0.02 mol／リットルとなるように混合し、その混合液を電解槽に入れ、スターラーで攪拌下、その中に電極面積（片面）が 35 cm^2 のアルミ電極板 2 枚を電極間距離 20 mm となるように設置し、電圧 10 V で 0.17 時間通電する条件にて電気分解処理を行なった。

次いで、得られた電気分解処理水を濾過し、その濾過液 100 重量部に対して H_2O_2 を 100 重量％に換算して 5 重量部配合したものを 500℃で 25 MPa の超臨界水下で 30 分間処理を行った。

【0070】

次いで、該処理液を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を有する活性汚泥を使用し、処理温度 20～25℃、pH 7～8.5 及び水理学的滞留時間 48 時間の条件下に生物処理を行った後、生物処理水を濾過した。 COD_{Mn} 、TOC、メラミン硬化剤量を表 1 に示す。

【0071】

実施例 2

上記と同様の塗装廃水 (A) 280 g に凝集剤クリスタック B 100 (栗田工業社製) を 15,000 mg、クリスタック B 450 (栗田工業社製) を 1,500 mg 添加して攪拌した後 1 日放置し、凝集物を取り除いた。この凝集処理後の処理液 (B) の COD_{Mn} は 5,800 mg/l 及び TOC は 6,800 mg/l であった。該処理液 (B) にマイクロ波 (周波数 2.45 GHz、出力 500 W) を 5 分間照射した。

【0072】

次いで、得られたマイクロ波処理水を 500℃で 25 MPa の超臨界水下で 30 分間処理を行った。

【0073】

次いで、次いで該処理液を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を有する活性汚泥を使用し、処理温度 20～25℃、pH 7～8.5 及び水理学的滞留時間 48 時間の条件下に生物処理を行った後、生物処理水を濾過した。 COD_{Mn} 、TOC、メラミン硬化剤量を表 1 に示す。

【0074】

実施例 3

実施例 2 で得られた処理液 (B) の 10 重量％に相当する量の $12CaO \cdot 7A$

1203 (純酸素雰囲気下で1250℃・3時間焼成して得られたもの) を処理液 (B) 中に添加して攪拌した後、マイクロ波 (周波数2.45GHz、出力500W) を10分間照射した。この12CaO・7Al₂O₃ 処理後の処理液 (C) のCOD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0075】

次いで、得られた処理水100重量部に対してH₂O₂を100重量%に換算して5重量部配合したものを500℃で25MPaの超臨界水下で30分間処理を行った。

【0076】

次いで、該処理液を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を有する活性汚泥を使用し、処理温度20～25℃、pH7～8.5及び水理学的滞留時間48時間の条件下に生物処理を行った後、生物処理水を濾過した。COD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0077】

実施例4

実施例2で得られた処理液 (B) の10重量%に相当する量の水酸化カルシウムを処理液 (B) 中に添加して攪拌した後、マイクロ波 (周波数2.45GHz、出力500W) を10分間照射した。この12CaO・7Al₂O₃ 処理後の処理液 (C) のCOD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0078】

次いで、得られた処理水100重量部に対してH₂O₂を100重量%に換算して5重量部配合したものを500℃で25MPaの超臨界水下で30分間処理を行った。

【0079】

次いで、該処理液を生物反応槽に入れ、シュードモナス属、アシトバクター属、ロドコッカス属、バチルス属、キャンディダ属及びフザリウム属の好気性菌を有する活性汚泥を使用し、処理温度20～25℃、pH7～8.5及び水理学的滞留時間48時間の条件下に生物処理を行った後、生物処理水を濾過した。C

OD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0080】

比較例1

実施例1において、超臨界水処理を行わない以外は実施例1と同様にして処理を行った。COD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0081】

比較例2

実施例2において、超臨界水処理を行わない以外は実施例2と同様にして処理を行った。COD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0082】

比較例3

実施例3において、超臨界水処理を行わない以外は実施例3と同様にして処理を行った。COD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

【0083】

比較例4

実施例4において、超臨界水処理を行わない以外は実施例4と同様にして処理を行った。COD_{Mn}、TOC、メラミン硬化剤量を表1に示す。

表1

【0084】

【表 1】

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
廃水試料	COD _{Mn}	8,500							
	TOC	11,000							
	メラミン硬 化剤量	3.49×10 ³							
凝集剤処理 電解処理			有り	有り	有り		有り	有り	有り
	マイク口波処理		有り	有り	有り		有り	有り	有り
	無機物質処理			有り	有り			有り	有り
超臨界処 理前	COD _{Mn}	6,400	6,200	6,200	6,500	6,400	6,200	6,200	6,500
	TOC	7,000	6,800	6,800	7,200	7,000	6,800	6,800	7,200
	メラミン硬 化剤量	3.25×10 ³	3.31×10 ³	3.19×10 ³	3.47×10 ³	3.25×10 ³	3.31×10 ³	3.19×10 ³	3.47×10 ³
超臨界処理 生物学的処理		有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し	無し
		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
		13	9	5	7	140	120	120	150
生物学的 処理後	COD _{Mn}	15	11	7	9	100	180	180	120
	TOC								
	メラミン硬 化剤量	10>	10>	10>	10>	4.01×10 ²	5.51×10 ²	5.19×10 ²	5.68×10 ²

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法を提供する。

【解決手段】 超臨界処理水又は亜臨界処理水で処理した後、生物学的処理を行って有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法において、次におこなう超臨界処理又は亜臨界処理を補助する凝集剤分離処理、沈降分離処理、浮上分離処理、濾過処理、酸化還元処理、マイクロ波処理、無機物質から選ばれる少なくとも1種の1次処理をおこなった後、超臨界処理又は亜臨界処理の2次処理を含む処理により浄化処理することを特徴とする有機性物質を含有する廃水の浄化処理方法を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-174669
受付番号	50301024583
書類名	特許願
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成15年11月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月19日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000001409
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	391012246
【住所又は居所】	静岡県静岡市大谷 8 3 6
【氏名又は名称】	静岡大学長

特願 2 0 0 3 - 1 7 4 6 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
氏 名	関西ペイント株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 7 4 6 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 1 2 2 4 6]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 1 年 1 月 2 2 日
新規登録
静岡県静岡市大谷 8 3 6
静岡大学長